تأثیر افزودن منگنز بر مقاومت به اکسایش Ti-48Al تولید شده به‌روش آلیاژسازی مکانیکی*

«یادداشت پژوهشی»

هادی کریمی(۱) احمد زارع(۲) مرتضی هادی(۳) محسن صادقی(٤) علی قاسمی(۵)

چکیده

آلومیناید تیتانیم و آلیاژهای آن، از خواص منحصر به فردی نظیر چگالی پایین (تقریباً ٤ g/cm³)، دمای ذوب بالا (تقریباً ١٤٦٠ °C) و استحکام دمای بالای عالی برخوردارند و به‌همین دلیل، در سال‌های اخیر مورد توجه صنایعی مانند خودروسازی، هوافضا و نیروگاهی قـرار گرفتـه‌انـد. ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al و آلیاژهای آن با ١/٥، ٣ و ٥ درصد (اتمی) منگنز، به‌روش آلیاژسازی مکانیکی بـا یـک آسـیای سـیّاره‌ای از جـنس کاربید تنگستن و با گلوله‌هایی از همین جنس تحت محیط گاز آرگون به‌مدّت زمان ٥٠ ساعت با استفاده از پودرهای عنصـری تولیـد شـدند. برای چگالش پودرها، از عملیّات فشردن سرد با حداکثر نیروی ٤٠ تن استفاده شد و عملیّات حرارتی تحت گاز آرگون در دمای ١٠٥٠ °C و در یک کوره‌ی الکتریکی لوله‌ای از جنس کوارتز، انجام شد. نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس نشان دادند که افزودن منگنز به ترکیب Ti-48Al حین آلیاژسازی مکانیکی، سبب تشکیل فاز جدیدی در مجموعه‌ی آلومینایـد تیتانیم نشده است. مشاهدات میکروسکُپ الکترونـی روبشـی از نمونه‌های چگالش یافته نشان دادند که پیوند ذرات پودری به‌خوبی در دمای عملیّات حرارتی ١٠٥٠ °C برقرار شده است. نتایج سختی‌سنجی نشان دادند که سختی ترکیب Ti-48Al در حدود ٢٢/١ راکول‌سی می‌باشد که با افزودن منگنز به آن تا ٥ درصد اتمی، به تقریباً ٤٠/٧ راکول‌سی افزایش می‌یابد. ارزیابی رفتار اکسایش نشان داد که مقاومت به اکسایش ترکیـب Ti-48Al-5Mn در دمـای ٩٠٠ °C، انـدکی کـم‌تـر (حـدود ٠/٠١٥ g) از مقاومت به اکسایش Ti-48Al می‌باشد. افزون بر این، برعکس آلیاژ Ti-48Al-5Mn، در زمان‌های اکسایش بـیش‌تـر از ١٤٠٠٠ ثانیـه، ترکیب Ti-48Al به اکسایش حالت پایا رسیده است. تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی و نتایج آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی نشـان دادند که علّت کم‌تر بودن مقاومت به اکسایش آلیاژ حاوی ٥ درصد منگنز در مقایسه با Ti-48Al، تشکیل روتیل بر روی سطوح اکسید شـده‌ی Ti-48Al-5Mn در دمای ٩٠٠ °C می‌باشد.

واژه‌های کلیدی بی‌شکل، آلومیناید تیتانیم آلیاژی، تخلخل، آلومینا، روتیل.

The Effect of Mn Addition on Oxidation Resistance of Ti-48Al Synthesized by Mechanical Alloying

H. Karimi A. Zare M. Hadi M. Sadeghi A. Ghasemi

Abstract

Titanium aluminide and its alloys have been utilized in automotive, aerospace and power industries because of their specific properties such as low density (~4 g/cm³), high melting temperature (~1460 °C) and excellent high-temperature strength. Ti-48Al intermetallic compound and its alloys with 1.5, 3 and 5 at.%Mn were produced with mechanical alloying of elemental powders for 50 hours. The process of mechanical alloying was carried out in a planetary ball mill machine with WC cups and balls under inert atmosphere of argon. To obtain bulk samples, the mechanically alloyed powders were cold pressed with the load of 40 ton and then heat treated at 1050 °C under argon atmosphere in an electrical furnace with quartz tubes. The X-ray diffraction analysis showed that the addition of manganese to Ti-48Al during mechanical alloying causes no formation of a new phase in titanium aluminide system. Scanning electron microscopy observations on the surface of sintered bulk samples revealed that boundaries between powder particles have been well formed at 1050 °C. The results of hardness tests showed that the addition of Mn up to 5 at.% increases the hardness value of Ti-48Al compound (~22.1 HRC) to ~ 40.7 HRC. Evaluation of oxidation behavior showed that oxidation resistance of Ti-48Al-5Mn alloy is slightly smaller (~0.015 g) than that of Ti-48Al. On the contrary to Ti-48Al-5Mn alloy, Ti-48Al compound had a steady-state oxidation behavior for oxidation periods longer than 14000 seconds. Scanning electron microscopy images and the results of energy dispersive spectroscopy showed that the lower oxidation resistance of Ti-48Al-5Mn compared to that of Ti-48Al is related to the formation of rutile at 900 °C on the oxidized surfaces of Ti-48Al-5Mn.

Key Word Amorphous, Alloy Titanium Aluminide, Porosity, Alumina, Rutile.

---

*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۳/۲٤ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(۲) نویسنده‌ی مسئول، کارشناس ارشد مهندسی مواد ، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۳) دکتری تخصصی مواد، عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(٤) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

(۵) دانشیار، عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

مقدمه

آلیاژهای آلومیناید- تیتانیم، ترکیبات بین‌فلزی منظمی می‌باشند که چگالی پایین (تقریباً $4\ g/cm^3$)، دمای ذوب بالا (۱۴۶۰ °C) و خواص منحصر به‌فرد آن‌ها برای کاربرد در دماهای بالا، سبب شده است تا گزینه‌ی مناسبی برای جای‌گزینی به‌جای اَبرآلیاژهای پایه نیکل در صنایع خودروسازی، نیروگاهی و هوافضا به‌شمار آیند [1]. انعطاف‌پذیری و مقاومت به اکسایش کم این آلیاژها، یکی از موانع کاربرد وسیع آن‌ها در دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C می‌باشند [2]. دلیل مقاومت به اکسایش کم این آلیاژها، عدم توانایی آن‌ها در تشکیل پوسته‌های بادوام و پایدار آلومینا است. در اغلب شرایط اکسایش، مخلوط اکسیدهای تیتانیم- آلومینیم تشکیل می‌شوند و پوسته‌ی مخلوط تشکیل شده، باعث اکسایش سریع‌تر آلیاژ می‌شود. مقاومت به اکسایش در دماهای بالا، نیاز به یک مانع اکسیدی دارد که فلز و محیط را از یک‌دیگر جدا نماید. استمرار مقاومت به اکسایش، مستلزم نگه‌داری این مانع اکسیدی محافظ است. بنابراین، تولید تنش و آزاد شدن آن در پوسته‌های اکسیدی و توانایی یک آلیاژ برای تشکیل مجدد یک پوسته‌ی محافظ، در صورتی‌که در اثر تنش ترک‌خوردگی یا ریزش رخ دهد، ملاحظات مهمی در اکسایش فلزات در دمای بالا است [5-3].

متالورژی شمش، ریخته‌گری دقیق و متالورژی پودر، رایج‌ترین روش‌های تولید آلیاژهای آلومیناید- تیتانیم هستند. روش‌های پیشرفته‌تری مانند آلیاژسازی مکانیکی، نورد مستقیم و شکل‌دهی با لیزر، با موفقیّت برای تولید قطعاتی از جنس آلومیناید- تیتانیم به‌کار رفته‌اند. یکی از چالش‌های تولید آلیاژهای آلومیناید- تیتانیم در مقایسه با اَبرآلیاژهای پایه نیکل، هزینه‌ی تولید آن‌ها می‌باشد. این چالش تا حد زیادی مربوط به این واقعیّت است که روش‌های تولید برای موادی با انعطاف‌پذیری کم وجود ندارد. افزون بر این، با توجه به وجود نظم بلند دامنه برای ترکیبات آلومیناید تیتانیم تا نقطه‌ی ذوب آن‌ها، دمای تولید نسبتاً بالا است. از طرفی، به‌دلیل واکنش‌پذیری ذاتی عنصر تیتانیم با مواد نسوز و محیط، ذوب شدن و ریخته‌گری این ترکیبات مشکل است. در نتیجه، برای تولید ترکیبات آلومیناید تیتانیم، به سرمایه‌گذاری بالایی برای ابزارهای تولید با ویژگی‌های مناسب کارکردی در دماهای بالا، نیاز است. آلیاژسازی مکانیکی، فرایند آسیاکاری با انرژی بالا است که امکان تولید مواد همگن را از مخلوط پودر عنصری به‌وجود می‌آورد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی، اغلب در محیط خنثی انجام می‌شود [4]. آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان فرایندی شبه‌پایدار برای تولید موادی نظیر ترکیبات بین‌فلزی (مانند آلومیناید تیتانیم)، فاز بی‌شکل و مواد نانوساختار شناخته شده است. به‌کمک این روش، امکان آلیاژسازی عناصری که از طریق روش‌های متداول ذوب و ریخته‌گری غیرممکن یا مشکل است، وجود دارد [3].

تاکنون، تلاش‌های زیادی برای بهبود رفتار اکسایش آلیاژهای آلومیناید تیتانیم با افزودن عناصر آلیاژی خاص انجام شده است. در تحقیقی که توسط ژائو و همکاران [6]، انجام گرفته است، اثر افزودن ایتریم بر رفتار اکسایش تک‌دما و چرخه‌ای آلیاژ Ti-45Al-8Nb شامل ۰/۱ تا ۱ درصد اتمی ایتِریم در هوا در دمای ۹۰۰ °C بررسی شده است. آزمون اکسایش چرخه‌ای نشان داده است که افزودن ۰/۳ درصد اتمی ایتریم، چسبندگی پوسته‌ی اکسیدی به زیرلایه را بهبود می‌بخشد. لی [7]، اثربخشی عنصر تنگستن بر مقاومت به اکسایش آلیاژ Ti-48Al-2Cr-2Nb در شرایط اکسایش تک‌دما و چرخه‌ای را بررسی کرده است. نمودار سرعت اکسایش تک‌دمای آلیاژ مورد مطالعه در هوا در دماهای ۸۰۰ °C، ۹۰۰ °C و ۱۰۰۰ °C، تقریباً به‌صورت سهمی می‌باشد. افزودن تنگستن، مقاومت به اکسایش آلیاژTi-48Al-2Cr-2Nb را افزایش داده است. در تحقیقی که توسط وُجتک و همکاران [8]، انجام گرفته است، اثر دو عنصر تانتالُم و نایوبیم بر مقاومت به اکسایش آلیاژهای آلومیناید تیتانیم در سه دمای مختلف بررسی شده است. برای این‌منظور، از دو

ترکیب آلیاژی Ti-44.8Al-6.6Ta و Ti-45.2Al-7.2Nb در این تحقیق استفاده شده است. مشخص شده است که عنصر تانتالُم نسبت به نایوبیم، در تمامی دماها برای کاهش سرعت اکسایش موثرتر است. در دماهای °C ۸۰۰ و °C ۹۰۰، اختلاف در سرعت اکسایش بین دو آلیاژ کم‌تر است، در حالی‌که در دمای °C ۱۰۰۰، آلیاژ حاوی نایوبیم افزایش جرم بیش‌تری را نشان می‌دهد. در تحقیقی که توسط لو و همکاران [5]، انجام گرفته است، مقاومت به اکسایش دو آلیاژ تولید شده به‌روش متالورژی پودر Ti-45Al-8.5Nb-0.2B-0.2W-0.1Y و Ti-47.5Al-2.0V-1.0Cr بررسی شده است. آلیاژ نایوبیم‌دار، دارای مقاومت به اکسایش بسیار بالایی بوده است که دلیل آن، وجود مقادیر بالای نایوبیم عنوان شده است. از طرف دیگر، عنصرهای کروم و وانادیم، به‌عنوان بهبود دهنده‌ی انعطاف‌پذیری برای ترکیبات TiAl شناخته می‌شوند، ولی این دو عنصر باعث افت مقاومت به اکسایش این ترکیبات می‌شوند.

مطالعات انجام گرفته حاکی از آنند که با افزودن مقدار اندکی عنصرهای آلیاژی مانند منگنز، کروم، وانادیم و مس، انعطاف‌پذیری آلیاژهای پایه آلومینایدِ تیتانیم به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. در بین این عنصرها، منگنز به‌میزان قابل‌توجهی انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد. در حقیقت، این عنصر با کاهش انرژی نقص چیدمان، تمایل به تغییر شکل با سازوکار دوقلویی را افزایش می‌دهد [9]. در مقابل، عنصرهایی مانند مولیبدن، نایوبیم، هافنیم و تنگستن، سبب افت انعطاف‌پذیری می‌شوند، ولی مقاومت به اکسایش را تا حد مطلوبی بهبود می‌دهند [10]. بنابراین، عنصرهای آلیاژی می‌توانند خواص مکانیکی و مقاومت به اکسایش این آلیاژها را تا حد زیادی تحت تأثیر قرار دهند. امّا تاکنون، تأثیر افزودن عنصر آلیاژی منگنز که سبب افزایش انعطاف‌پذیری می‌شود، بر مقاومت به اکسایش ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al بررسی نشده است. بنابراین، در این پژوهش، تولید ترکیبات بین‌فلزی Ti-48Al، Ti-48Al-1.5Mn، Ti-48Al-3Mn و Ti-48Al-5Mn به‌روش آلیاژسازی مکانیکی انجام گرفت. سپس، با انجام عملیّات حرارتی، قطعات چگالش یافته به‌دست آمد و در ادامه، رفتار اکسایش دو ریزساختار به‌دست آمده بررسی شد تا تأثیر افزودن منگنز بر مقاومت به اکسایش ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al تعیین شود.

مواد و روش‌های آزمایش

از پودرهای خالص تجاری آلومینیم (بیش از ۹۹ درصد بین ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون)، تیتانیم (بیش از ۹۸ درصد بین ۲۰ تا ۱۰۰ میکرون) و منگنز (بیش از ۹۹ درصد بین ۵۰ تا ۱۰۰ میکرون)، به‌عنوان مواد اولیّه استفاده شد. عملیّات آلیاژسازی مکانیکی، در آسیای سیّاره‌ای فریچ P6 انجام شد. گلوله‌ها و محفظه‌ی این آسیا، از جنس کاربید تنگستن بود و نسبت گلوله به پودر، برابر با ۱۰:۱ انتخاب شد. برای جلوگیری از وقوع واکنش‌های اکسایش حین آسیاکاری، محیط محفظه کنترل شد و تحت گاز آرگون قرار گرفت. برای تولید قطعات، پودرهای آسیاکاری شده تحت عملیّات فشردن سرد هیدرولیک با ظرفیّت پرس ۴۰ تن، قرار گرفتند. برای تف‌جوشی نمونه‌های پودری فشرده شده، از کوره‌ی الکتریکی لوله‌ای از جنس کوارتز استفاده شد. این کوره، تحت محیط کنترل شده‌ی آرگون برای جلوگیری از اکسایش نمونه‌ها کار می‌کرد. آزمون اکسایش بر روی نمونه‌های قرص شکل به‌قطر ۱۵ میلی‌متر در دمای °C ۹۰۰ و به‌مدّت ۸ ساعت مطابق با استاندارد ASTM E1131-03 و با استفاده از ترازو با حساسیّت توزین ۰/۱± میلی‌گرم و تحت محیط هوای معمولی انجام شد. برای متالوگرافی، نمونه‌ها در محلول استاندارد کرول (80% H_2O + 5% HF + 15% H_2O)، حکّاکی شدند. آزمون سختی‌سنجی، با استفاده از استاندارد راکول‌سی انجام گرفت. میزان تخلخل و چگالی نمونه‌های چگالش یافته، به‌روش ارشمیدس و

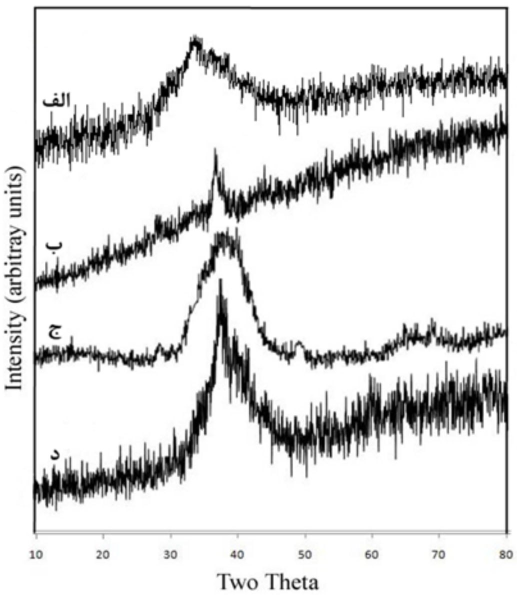
بر اساس استاندارد ASTM C20 تعیین شدند. از آزمون پراش پرتوی ایکس (با دستگاه فیلیپس PW-1730)، برای بررسی نوع فازهای تشکیل شده استفاده شد. برای اندازه‌گیری کرنش شبکه و اندازه‌ی بلورک‌های ذرات پودری به‌کمک آزمون پراش پرتوی ایکس، از رابطه‌ی ویلیام‌سون- هال استفاده شد.

با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN، سطوح قطعات تولیدی و سطوح اکسید شده بررسی شدند. این میکروسکُپ به طیف‌سنج انرژی پرتوی ایکس مجهز بود که برای تحلیل شیمیایی برخی از نواحی یا ذرات موجود در سطوح اکسید شده، استفاده شد. برای اندازه‌گیری مقادیر متوسط ذرات پودر، از نرم‌افزار تحلیل تصویری کِلمکس استفاده شد.

نتایج و بحث

آلیاژسازی مکانیکی

شکل (۱)، الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز که با آلیاژسازی مکانیکی به‌مدّت ۵۰ ساعت تهیّه شده‌اند را نشان می‌دهد. پهنای پیک برای تمام ترکیبات در این شکل، نشان‌دهنده‌ی کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری می‌باشد. در شکل (۱)، حضور پیک‌های پهن در الگوی پراش قابل مشاهده است که نشان‌دهنده‌ی تکمیل تشکیل فاز بی‌شکل می‌باشد. کاهش اندازه‌ی دانه‌ها و افزایش سطوح مرزدانه‌ها، انبساط شبکه‌ای و افزایش عیب‌های بلوری شبیه به جاهای خالی، نابه‌جایی‌ها، مرزدانه‌ها و مرزهای بین‌فازی حین آلیاژسازی مکانیکی، انرژی آزاد مجموعه را افزایش داده‌اند و این، موجب عدم پایداری فاز بلوری و تشکیل ساختار بی‌شکل شده است. مجموعه‌ی Ti-Al-Mn، دارای آنتالپی انحلال بسیار منفی در حالت بی‌شکل است که نیروی رانش ترمودینامیکی را برای ایجاد ساختار بی‌شکل تأمین می‌کند [11]. افزون بر این، ضریب نفوذ آلومینیم در شبکه‌ی تیتانیم در دمای اتاق، برابر با $۱/۰۶ \times ۱۰^{-۲۳}\ cm^2/s$ و ضریب نفوذ تیتانیم در شبکه‌ی آلومینیم در دمای اتاق، برابر با $۲/۹ \times ۱۰^{-۲۳}\ cm^2/s$ می‌باشد. در نتیجه، آلومینیم دارای ضریب نفوذ بزرگ‌تری در شبکه‌ی تیتانیم دارد و شرایط سینتیکی را برای ایجاد ساختار بی‌شکل فراهم می‌سازد. در واقع، شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی لازم برای تشکیل فاز بی‌شکل در مجموعه‌ی Ti-Al-Mn برقرار است [12].

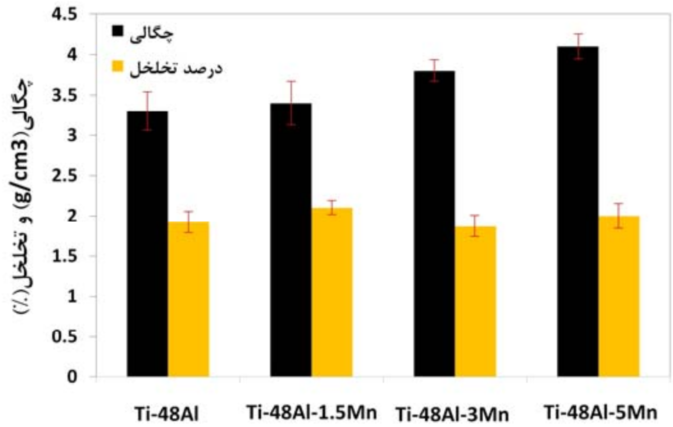


شکل ۱ الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به ترکیب Ti-48Al (الف) و آلیاژهای آن با ۱/۵ (ب)، ۳ (پ) و ۵ (ت) درصد اتمی منگنز. انجام آلیاژسازی مکانیکی به‌مدّت زمان ۵۰ ساعت.

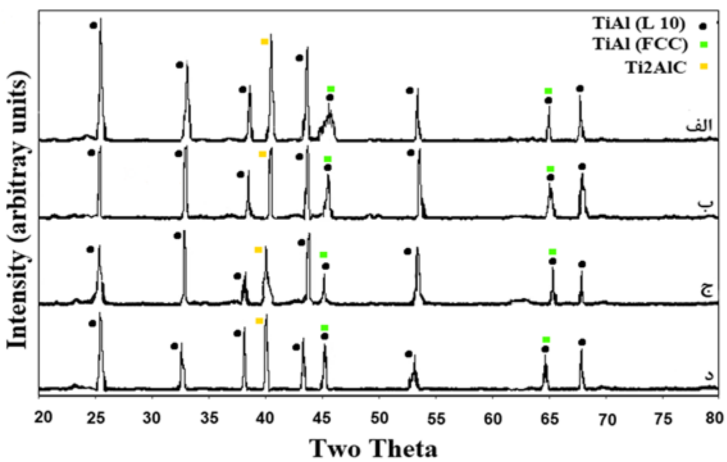
تولید قطعات

برای تولید قطعات، از مخلوط‌های پودری وزن شده متناسب با ترکیبات مورد مطالعه، استفاده شد. این پودرها، ابتدا در حالت سرد فشرده شدند. چگالی آن‌ها قبل از تف‌جوشی، در شکل (۲) آورده شده است. با توجه به نتایج شکل (۲) و در نظر گرفتن انحراف معیار برای مقادیر اندازه‌گیری شده، افزودن منگنز اثر محسوسی بر چگالی قبل از تف‌جوشی نداشته است. پس از تف‌جوشی، چرخه عملیّات‌حرارتی در دمای $۱۰۵۰\ ^{o}C$ به‌مدّت ۱ ساعت بر روی تمام ترکیبات انجام

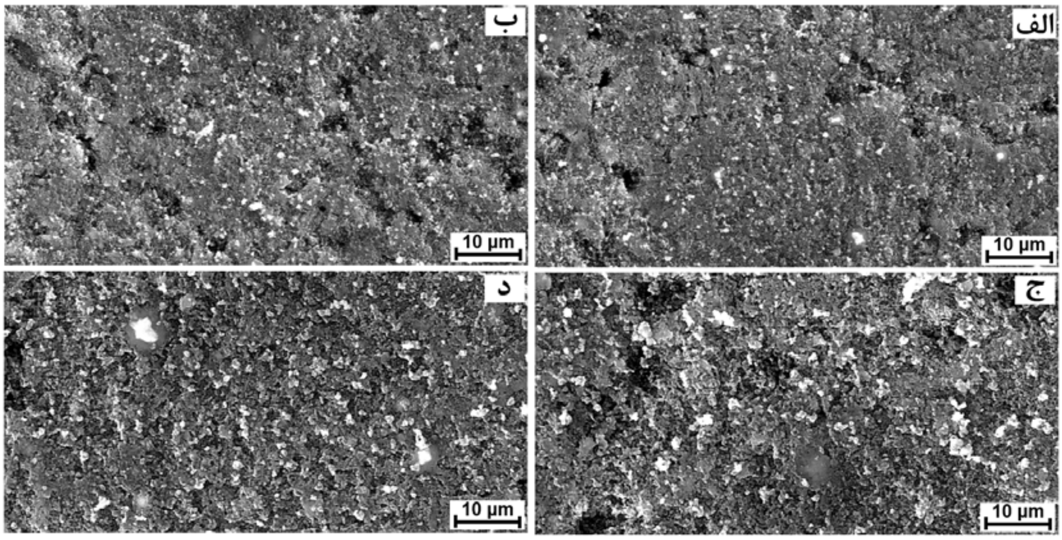
شد. نتایج حاصل از پراش پرتوی ایکس از قطعات مربوط به ترکیب Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی، در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. برای تمام ترکیبات، نمودارهای مشابهی حاصل شده است و فازهای TiAl با شبکه‌های بلوری FCC و LI_0، فازهای غالب هستند. افزودن عناصر آلیاژی مانند منگنز، منجر به تشکیل فاز جدیدی در ترکیب Ti-48Al نمی‌شود و منگنز افزوده شده با قرارگیری در ساختار بلوری تیتانیم، محلول جامد آلومینیم و منگنز در تیتانیم را تشکیل می‌دهد. با توجه به شعاع اتمی کوچک‌تر منگنز و آلومینیم نسبت به تیتانیم، حین آلیاژسازی مکانیکی، افزون بر مقادیر بالای آلومینیم، منگنز افزوده شده نیز در ساختار تیتانیم حل می‌شود و منجر به انقباض بیش‌تر شبکه‌ی تیتانیم نسبت به مجموعه‌ی آلومیناید تیتانیم بدون منگنز می‌شود [13]. افزودن منگنز به مجموعه‌ی Ti-48Al، منجر به وقوع تغییرات حجمی در شبکه‌ی بلوری و نسبت مکعب‌مستطیلی (c/a) می‌شود. با توجه به این‌که اتم منگنز در شبکه‌ی آلومیناید تیتانیم در مکان‌های ترجیحی اتم آلومینیم قرار می‌گیرد، می‌توان انتظار داشت که نسبت مکعب‌مستطیلی با افزودن عنصر آلیاژی منگنز افزایش یابد و این، مطابق با قانون براگ، به جابجایی پیک‌های آلومیناید تیتانیم به‌سمت زاویه‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود (شکل ۱) [14].



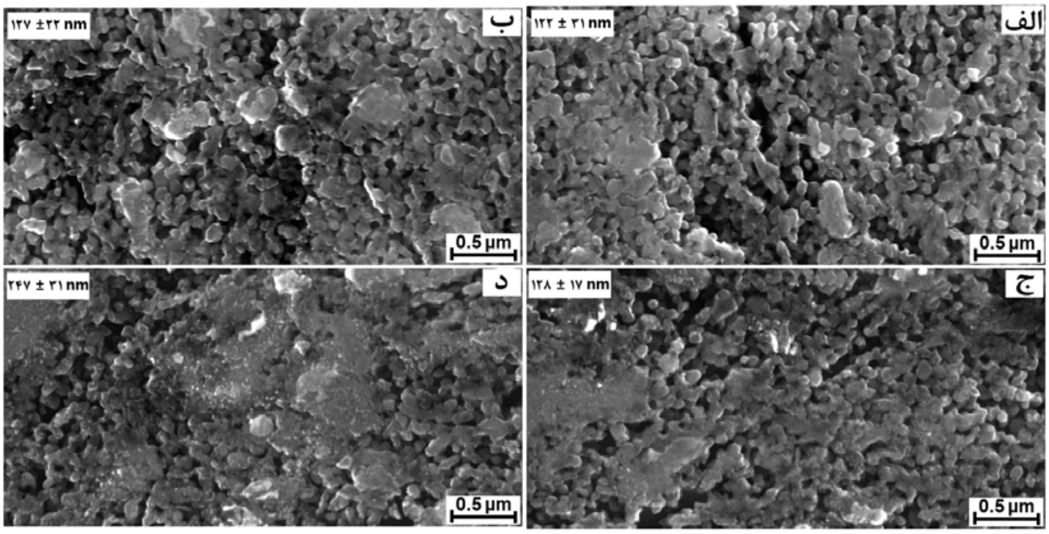
شکل ۲ چگالی و درصد تخلخل موجود در ترکیبات مورد مطالعه پس از فشردن سرد و قبل از انجام تف‌جوشی



شکل ۳ الگوهای پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌های شامل ترکیب Ti-48Al (الف) و آلیاژهای آن با ۱/۵ (ب)، ۳ (پ) و ۵ (ت) درصد اتمی منگنز، تولید شده با فشردن سرد و عملیّات‌حرارتی در دمای ۱۰۵۰ ºC



شکل ٤ ریزساختارهای مربوط به ترکیب Ti-48Al (الف) و آلیاژهای آن با ۱/۵ (ب)، ۳ (ج) و ۵ (د) درصد اتمی منگنز، تولید شده با فشردن سرد و عملیّات‌حرارتی در دمای ۱۰۵۰ °C



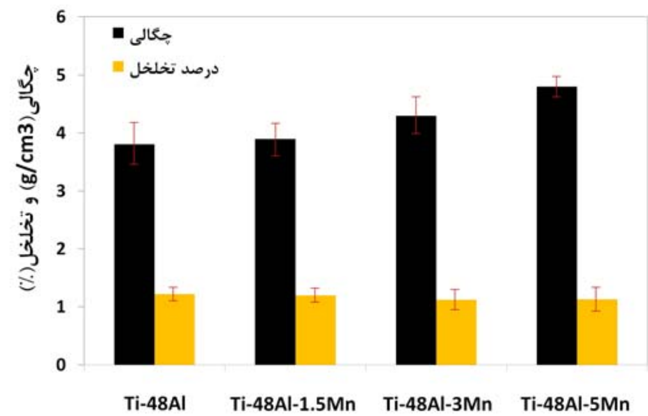
شکل ۵ ریزساختارهای نمونه‌های Ti-48Al-5Mn تولید شده با فشردن سرد و عملیّات حرارتی دردماهای ۸۰۰ °C (الف)، ۹۰۰ °C (ب)، ۱۰۵۰ °C (ج) و ۱۲۰۰ °C (د) (اعداد واقع در گوشه‌ی سمت چپ و بالای تصویرها، اندازه‌ی متوسط ذرات پودر را نشان می‌دهند).

ریزساختارهای حاصل از تف‌جوشی نمونه‌های Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز، در شکل (٤) آورده شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، حین تف‌جوشی فرایند اتصال ذرات پودری به‌خوبی انجام شده و چگالش تکمیل شده است. مطالعات ریزساختاری انجام شده (شکل ۵) نشان می‌دهند که در دماهای تف‌جوشی پایین‌تر (۸۰۰ °C و ۹۰۰ °C)، پیوند بین ذرات به‌خوبی برقرار نشده است (شکل‌های ۵، الف و ب) و درصد تخلخل در نمونه‌هایی که در دماهای کم‌تر از ۱۰۰۰ °C تف‌جوشی شده‌اند، زیاد است (بیش از ۲/٤ درصد). کاهش و حذف تخلخل حین تف‌جوشی، در مرحله‌ی میانی تف‌جوشی اتفّاق می‌افتد. در این مرحله، گلویی‌هایی بین ذرات پودری متصّل شده رشد می‌کنند و مراکز ذرات اولیه به‌هم نزدیک‌تر می‌شوند و در نتیجه‌ی آن، از میزان تخلخل کاسته می‌شود. در این مرحله، در

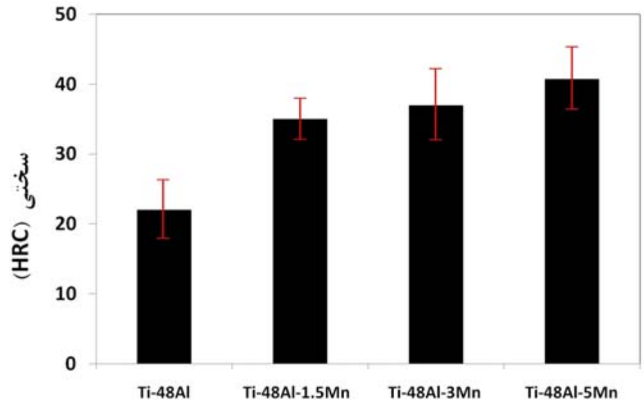
قطعه انقباضی برابر با مقدار تخلخل کاهش یافته، ایجاد می‌شود. بیش‌ترین درصد انقباض در مرحله‌ی میانی و تا تشکیل مرز دانه‌ها و جدایش تخلخل پیش خواهد رفت. سازوکار اصلی انتقال ماده در عملیّات تف‌جوشی، نفوذ حالت جامد می‌باشد و اختلاف پتانسیل شیمیایی بین نقاط تماس بین ذرات پودری و سطوح آزاد آن‌ها، نیروی محرکه برای این سازوکار محسوب می‌شود. حذف نهایی تخلخل در مرحله‌ی پایانی صورت می‌گیرد. در این مرحله، تخلخل باقی‌مانده با نفوذ جاهای خالی در امتداد مرز دانه‌ها حذف می‌شود. حذف تخلخل و نفوذ جاهای خالی در امتداد مرز دانه‌ها، به حرکت مرز دانه‌ها و رشد دانه‌ها منجر می‌شود. رشد دانه‌ها باید توسط دمای تف‌جوشی کنترل شود، زیرا رشد دانه‌ها در دماهای بالای تف‌جوشی ($1200\ ^oC$) بسیار سریع است (شکل (۵-ت)) و مرز دانه‌ها سریع‌تر از جاهای خالی حرکت می‌کنند و این، منجر به حذف حفره‌ها درون دانه‌ها می‌شود. بنابراین، در این تحقیق، دمای تف‌جوشی برابر با $1050\ ^oC$ در نظر گرفته شد تا اتصال بین ذرات پودری به‌خوبی برقرار شود و رشد دانه‌ها هم کنترل شود [۵].

نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری چگالی و درصد تخلخل در نمونه‌های تولیدی به‌روش ارشمیدس، در شکل (٦) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزودن منگنز تا ۵ درصد اتمی به آلیاژ Ti-48Al، چگالی از ۳/۸ g/cm^3 به ٤/٩ g/cm^3 افزایش یافته است. وزن اتمی منگنز برابر با ٥٤/٩٤ می‌باشد که نسبت به وزن‌های اتمی عنصرهای تیتانیم و آلومینیم که به‌ترتیب ٤٧/٩ و ٢٦/٩٨ می‌باشند، بیش‌تر است. بنابراین، افزودن منگنز در این ترکیبات، باعث افزایش چگالی نمونه‌ها شده است [16]. با توجه به نتایج ارائه شکل (٦)، درصد تخلخل در تمام ترکیبات مورد مطالعه، تقریباً یکسان است و علّت آن، یکسان بودن فرایندهای ساخت (فشردن سرد و چرخه‌ی یکسان عملیّات حرارتی) می‌باشد.

نتایج حاصل از سختی‌سنجی بر روی نمونه‌های تولیدی، در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، سختی آلیاژهای منگنزدار بیش از آلیاژ Ti-48Al است و سختی با افزایش درصد اتمی منگنز افزایش می‌یابد. عنصر آلیاژی منگنز، سبب کاهش انرژی نقص چیدمان مجموعه‌ی Ti-48Al می‌شود. با کاهش انرژی نقص چیدمان، تمایل ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al به تغییر شکل موم‌سان با سازوکار دوقلویی شدن، افزایش می‌یابد. این رفتار، به افزایش سختی آلیاژ Ti-48Al-5Mn منجر می‌شود، زیرا چگالی دوقلویی‌ها در آن افزایش می‌یابد [17]. افزون بر این، با فعّال شدن تغییر شکل با سازوکار دوقلویی شدن، انعطاف‌پذیری آلیاژ Ti-48Al با افزودن منگنز افزایش می‌یابد.



شکل ٦ چگالی و درصد تخلخل در ترکیبات مورد مطالعه پس از فشردن سرد و عملیّات تف‌جوشی



شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون سختی‌سنجی بر روی ترکیبات مورد مطالعه

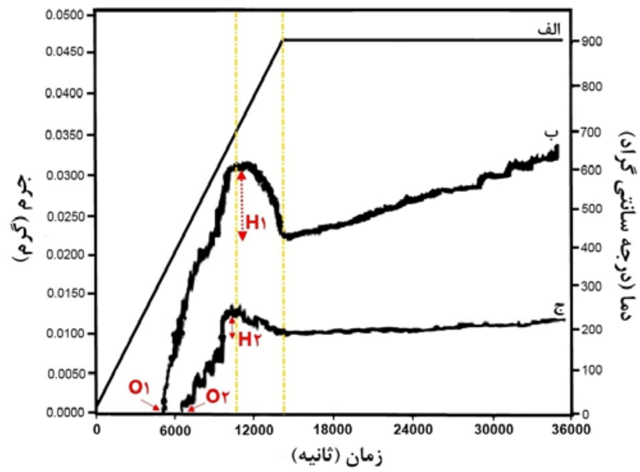
اکسایش

تغییرات دما و وزن نمونه‌های Ti-48Al و Ti-48Al-5Mn بر حسب زمان در آزمایش اکسایش، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. با توجه به نتایج ارائه شده در این شکل، زمان شروع اکسایش برای نمودار (۸– ب) (O1) کم‌تر از نمودار (۸– پ) (O2) است. این رفتار، به مستعدتر بودن لایه‌های سطحی در ترکیب Ti-48Al-5Mn برای اکسایش در مقایسه با ترکیب Ti-48Al اشاره دارد. در نمودار شکل (۸– پ) که مربوط به نمونه‌ی Ti-48Al است، افزایش وزنی حدود ۲ میلی‌گرم هنگام گرمایش از دمای اتاق تا دمای ۷۰۰ ^{o}C به‌دست آمده است. این در حالی است که در نمودار مربوط به شکل (۸– ب) (مربوط به نمونه‌ی Ti-48Al-5Mn)، افزایش وزنی حدود ٤ میلی‌گرم در این محدوده‌ی دمایی دیده می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که سرعت اکسایش Ti-48Al در مقایسه با نمونه‌ی Ti-48Al-5Mn در محدوده‌ی دمای ۲۵ ^{o}C تا ۷۰۰ ^{o}C، پایین‌تر است و نیز، کاهش پایداری لایه‌ی اکسیدی بر روی سطح آلومیناید تیتانیم با افزودن منگنز را نشان می‌دهد. با افزایش دمای آزمون اکسایش تا ۹۰۰ ^{o}C، کاهش وزن در نمودار (۸– ب) مشاهده می‌شود که علّت آن، ریزش پوسته‌ی اکسیدی است. وجود تنش‌های باقی‌مانده، از مهم‌ترین دلیل‌های ریزش پوسته‌های اکسیدی به‌شمار می‌آید. تنش‌های حرارتی و استحاله‌ای ناشی از تشکیل پوسته‌های اکسیدی، از جمله مهم‌ترین منابع ایجاد تنش‌های باقی‌مانده هستند [18].

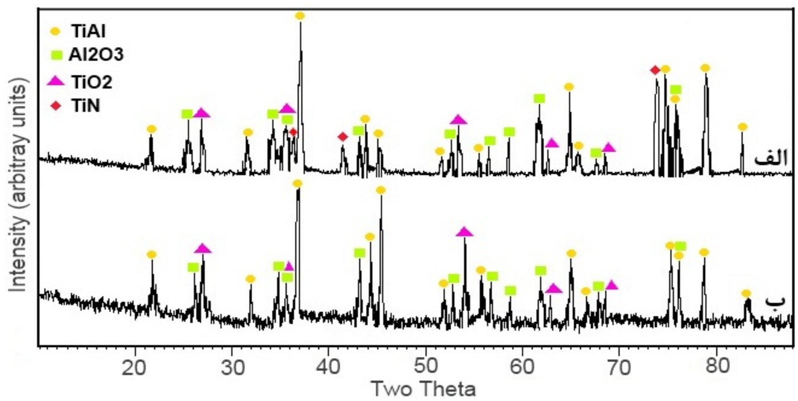
با افزایش مدّت زمان آزمون اکسایش در دمای ۹۰۰ ^{o}C، نمودار (۸– پ) به حالت پایا رسیده است که دلیل آن را می‌توان تشکیل مجدد پوسته‌ی اکسیدی بر روی سطح نمونه عنوان کرد. با این‌حال، نمونه‌ی Ti-48Al-5Mn (شکل ۸– ب)، نمودار به حالت پایا نرسیده است و علّت آن، تضعیف چسبندگی لایه‌های اکسیدی به زیرلایه با افزودن عنصر منگنز می‌باشد. با توجه به نمودار اکسایش در شکل (۸– پ) (مرتبط با نمونه‌ی Ti-48Al) پس از ریزش پوسته‌ی اکسیدی، با افزایش زمان اکسایش، پوسته‌ی اکسیدی مجدداً بر روی ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al تشکیل شده است. از این مرحله به بعد، ریزش پوسته‌ی اکسیدی رخ نداده است و نمودار اکسایش به حالت پایدار رسیده است. پایداری و عدم ریزش پوسته‌ی اکسیدی در این مرحله، می‌تواند به بسته شدن حفره‌های موجود در نمونه مربوط باشد. بسته شدن حفره‌ها، با سازوکار "خود تف‌جوشی" انجام می‌شود. با افزایش دما، پدیده‌ی "خود تف‌جوشی" تسریع می‌شود، زیرا جریان اتم‌ها به‌سمت حفره‌ها و هم‌چنین، جریان جاهای خالی از حفره‌ها به‌سمت مناطقی مانند جاهای‌خالی و سطوح فصل مشترک، افزایش می‌یابد [19]. افزون بر این،

تشکیل دانه‌های اکسیدی آلومینا به‌جای روتیل در دماهای بالای اکسایش، می‌تواند دلیل دیگری برای ثابت بودن سرعت اکسایش باشد. در مراحل قبلی اکسایش، دانه‌های روتیل به‌دلیل سرعت رشد بالایی که داشته‌اند، نسبت به آلومینا با سرعت بیش‌تری تشکیل شده‌اند و باعث کاهش غلظت تیتانیم در ناحیه‌ی زیر پوسته‌ی اکسیدی شده‌اند. با ریزش پوسته‌ی اکسیدی، شرایط برای تشکیل آلومینا فراهم می‌شود و چون آلومینا سرعت رشد پایینی دارد، باعث کاهش سرعت اکسایش می‌شود.

نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس از سطح نمونه‌های اکسید شده در شکل (۹)، نشان‌گر وجود فاز اصلی TiAl و فازهای اکسیدی روتیل و آلومینا می‌باشند. با افزودن منگنز به مجموعه‌ی Ti-48Al، به‌دلیل میل ترکیبی بیش‌تری که این عنصر با اکسیژن در مقایسه با تیتانیم و آلومینیوم دارد، در زمان رشد پوسته اکسیدی، از فصل مشترک پوسته و زیرلایه خارج می‌شود. رقیق‌سازی این عنصر در فصل‌مشترک پوسته و زیرلایه، به تشکیل پوسته‌ی متخلخل‌تر و با چسبندگی کم‌تر به زیرلایه منجر می‌شود. ریزش بیش‌تر پوسته‌ی اکسیدی آلیاژ Ti-48Al-5Mn (شکل ۸- ب) در مقایسه با Ti-48Al (شکل ۸- پ)، می‌تواند به لایه‌ی متخلخل در فصل مشترک پوسته و زیرلایه مربوط باشد.



شکل ۸ چرخه‌ی دمایی در آزمون اکسایش (الف). نمودارهای جرم بر حسب زمان اکسایش داغ در دمای ۹۰۰ °C برای ترکیبات Ti-48Al-5Mn (ب) و Ti-48Al (ج)



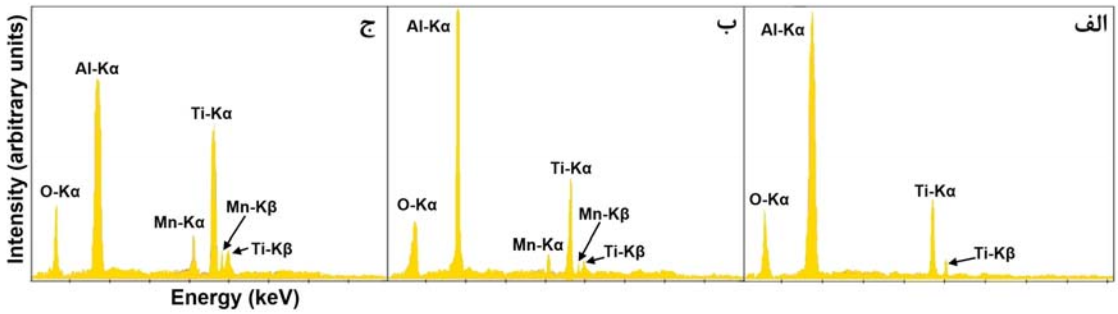
شکل ۹ الگوهای پراش پرتوی ایکس برای ترکیبات Ti-48Al (الف) و Ti-48Al-5Mn (ب) اکسید شده به مدّت ۸ ساعت در دمای ۹۰۰ °C

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل (۹)، پیک‌های مربوط به فاز نیترید تیتانیم (TiN) برای ترکیب اکسید شده‌ی Ti-48Al ظاهر شده است که در الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به ترکیب اکسید شده‌ی Ti-48Al-5Mn وجود ندارد. زمانی که ماده در تماس با هوا اکسید می‌شود، افزون بر واکنش اکسایش، نیتریدی شدن نیز اتفّاق می‌افتد، امّا سرعت وقوع واکنش اکسایش سریع‌تر از واکنش نیتریدی شدن است. غلظت نیتروژن و اکسیژن با افزایش عمق نفوذ آن‌ها به‌درون فلز کاهش می‌یابد، ولی به‌دلیل سرعت بالاتر واکنش اکسایش، غلظت اکسیژن در عمق فلز زودتر کاهش می‌یابد و تمایل برای نیتریدی شدن افزایش می‌یابد. در نتیجه، در لایه‌های درونی‌تر فلز، ترکیبات نیتریدی تشکیل می‌شوند و به‌صورت فاز نیترید تیتانیم در الگوی پراش مربوط به Ti-48Al ظاهر می‌شوند. این فاز، در مراحل بعدی اکسایش می‌تواند به فاز روتیل تبدیل شود. واکنش نیترید تیتانیم به روتیل طولانی است و در نتیجه، از گسترش لایه‌ی پیوسته‌ی آلومینا ممانعت می‌کند [20]. سازوکار نیتریدی شدن، پایین‌تر بودن نمودار اکسایش Ti-48Al در مقایسه با نمودار اکسایش Ti-48Al-5Mn (شکل۸) را توجیه می‌کند.

شکل (۱۰)، تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطوح اکسید شده‌ی ترکیبات Ti-48Al و Ti-48Al-5Mnرا نشان می‌دهد. پوسته‌ی تشکیل شده بر روی ترکیب Ti-48Al، به‌صورت یکنواخت است و حضور دانه‌های بزرگ اکسیدی مشهود است. این در حالی است که در پوسته‌ی تشکیل شده بر روی آلیاژ Ti-48Al-5Mn (شکل ۱۰– ب)، دو نوع شکل متفاوت آ و ب از ذرات اکسیدی مشاهده می‌شود. برای تعیین ترکیب شیمیایی دانه‌های اکسیدی به‌شکل‌های متفاوت و پوسته‌ی تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌های مورد مطالعه، آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی بر روی دانه‌-های شکل (۱۰) انجام گرفت و نتایج آن در جدول (۱) و شکل (۱۱) آورده شده‌اند. با توجه به نتایج این آزمون بر روی دانه‌های اکسید شده‌ی ترکیب Ti-48Al (جدول (۱) و شکل (۱۱–الف))، مقدار آلومینیم برای این دانه‌ها تقریباً ۲۵/۶۱ درصد اتمی و مقدار تیتانیم حدوداً ۲/۹۳ درصد اتمی است. با توجه به مقدار بالاتر آلومینیم برای این دانه، می‌توان نتیجه گرفت که این دانه‌ها عمدتاً از جنس اکسید آلومینیم هستند. آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی انجام گرفته بر روی دانه‌ی اکسید شده‌ی آ مربوط به آلیاژ Ti-48Al-5Mn (جدول (۱) و شکل (۱۱–ب))، نتایج مشابهی را نشان می‌دهد، به‌طوری که مقادیر آلومینیم (تقریباً ۲٦/۲۳ درصد اتمی)، تیتانیم (تقریباً ٤/۸۱) و منگنز (تقریباً ۱/٤۷) برای این دانه نزدیک به مقادیر اندازه‌گیری شده برای ترکیب Ti-48Al (شکل (۱۱– الف)) است. افزون بر این، مقدار منگنز برای سطوح اکسید شده‌ی دانه‌های نوع آ از آلیاژTi-48Al-5Mn، بسیار کم و در حدود ۱/٤۷ درصد اتمی است که با نتایج تحقیقات قبلی [8]، که منگنز تنها در دانه‌های روتیل جای‌گزین می‌شود، مطابقت دارد. آزمون انجام گرفته بر روی دانه‌های به‌شکل ب از آلیاژ Ti-48Al-5Mn، نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد، به‌طوری که مقدار آلومینیم برای این دانه تقریباً ۱۲/۵۵ درصد اتمی، مقدار تیتانیم تقریباً ۹/۷۵ درصد اتمی و مقدار منگنز در حدود ٤/۳۷ درصد اتمی است. وجود مقادیر بالاتر تیتانیم و منگنز برای این دانه، نشان‌دهنده‌ی حضور اکسید تیتانیم در این دانه‌ها است. وجود مقادیر بالاتر منگنز برای دانه‌های روتیل در مقایسه با آلومینا، نشان‌دهنده‌ی اثر دوپینگ شدن این عنصر در دانه‌های روتیل و اثر مضر آن بر افزایش رشد این نوع اکسید است. نتایج میکروسکُپ الکترونی روبشی و آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی نشان می‌دهند که پوسته‌ی اکسیدی تشکیل شده برای ترکیب Ti-48Al، عمدتاً شامل اکسید آلومینیم است، در حالی‌که سطوح اکسید شده‌ی آلیاژ با ۵ درصد اتمی منگنز، مخلوطی از آلومینا و روتیل می‌باشد. در آلیاژ Ti-48Al-5Mn، حضور ۵ درصد اتمی منگنز باعث تشکیل روتیل بر روی سطوح اکسید شده می‌شود. دانه‌های روتیل با ضریب نفوذ بالا برای یون‌های اکسیژن و تیتانیم، باعث کاهش مقاومت به اکسایش در مقایسه با آلیاژ Ti-48Al می‌شوند.



شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطوح ترکیبات Ti-48Al (الف) و Ti-48Al-5Mn (ب) اکسید شده به‌مدّت ۸ ساعت در دمای ۹۰۰ ^{o}C



شکل ۱۱ نتایج آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطوح اکسید شده مربوط به ترکیبات Ti-48Al (الف)، دانه‌ی آ Ti-48Al-5Mn (ب) و دانه‌ی ب Ti-48Al-5Mn (ج)

جدول ۱ درصد اتمی عناصر شیمیایی مختلف حاصل از آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی ترکیبات Ti-48Al (الف) و Ti-48Al-5Mn (ب) در نقاط مختلف

عنصر		آلومینیم	تیتانیم	منگنز	اکسیژن
Ti-48Al		۰/۰۳±۲۵/۹۳	۰/۳۷±۳/۸۵	–	۰/۷۱±۷۰/۲۲
Ti-48Al-5Mn	دانه‌ی آ	۰/۹۲±۲۶/۲۳	۰/۲۶±۴/۸۱	۰/۳۳±۱/۴۷	۰/۹۱±۶۷/۴۹
	دانه‌ی ب	۰/۷۸±۱۲/۵۵	۰/۳۵±۹/۷۵	۰/۴۶±۴/۳۷	۰/۱۲±۷۳/۳۳

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، به‌صورت زیر خلاصه می‌شوند:

۱- با افزودن عنصر آلیاژی منگنز و آلیاژسازی مکانیکی مخلوط‌های پودری با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز به‌مدّت ۵۰ ساعت، فاز جدیدی در مجموعه‌ی آلومیناید تیتانیم تشکیل نشد و منگنز افزودن شده با نفوذ به ساختار تیتانیم، ترکیب بی‌شکل آلومینیم و منگنز در تیتانیم تشکیل داد.

۲- مطالعات ریزساختاری با میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های تولیدی با فشردن سرد و عملیّات تف‌جوشی در دمای ۱۰۵۰ ^{o}C، نشان

دادند که اتصال ذرات برای پیوند خوردن دانه‌ها به یک‌دیگر در دمای تف‌جوشی ۱۰۵۰ °C به‌خوبی برای قطعات تولیدی در این دما انجام شده است. در دماهای تف‌جوشی کم‌تر از ۱۰۵۰ °C (۸۰۰ °C و ۹۰۰ °C)، پیوند بین ذرات پودری به‌خوبی برقرار نشد، در حالی‌که در دماهای تف‌جوشی بالاتر از ۱۰۵۰ °C (۱۲۰۰ °C)، رشد دانه‌ها اتفاق افتاد.

۳- چگالی نمونه‌ی‌های آلیاژ شده با منگنز در مقایسه با چگالی آلومیناید تیتانیم غیرآلیاژی (Ti-48Al)، بیش‌تر بود که علّت آن، وزن اتمی بالاتر منگنز در مقایسه با تیتانیم و آلومینیم بود. افزون بر این، با افزایش درصد اتمی منگنز، چگالی نمونه‌های تولیدی افزایش یافت.

٤- درصد تخلخل در نمونه‌های ترکیب Ti-48Al و آلیاژهای آن با ۱/۵، ۳ و ۵ درصد اتمی منگنز، تقریباً یکسان بود (تقریباً ۱/۲ درصد) و دلیل آن، ثابت بودن تمامی متغیّرهای چگالش از قبیل فشار سرد (٤۰ تن نیرو) و دمای تف‌جوشی (۱۰۵۰ °C) برای تمامی ترکیبات عنوان شد.

٥- با افزودن منگنز به ترکیب Ti-48Al تا ٥ درصد اتمی، سختی از حدود ۲۲/۱ به ٤۰/۷ راکول‌سی افزایش یافت.

٦- افزودن منگنز به ترکیب بین‌فلزی Ti-48Al، تغییری در مقاومت به اکسایش آن ایجاد نکرد و حتّی آن را اندکی کاهش داد.

۷- نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس نشان دادند که نیترید تیتانیم در ترکیب اکسید شده‌ی Ti-48Al تشکیل می‌شود و این، نشان‌دهنده‌ی وقوع واکنش نیتریدی شدن در لایه‌های درونی‌تر لایه‌ی اکسیدی می‌باشد و بر سرعت کم‌تر واکنش اکسایش برای ترکیب Ti-48Al در مقایسه با آلیاژTi-48Al-5Mn دلالت دارد.

۸- تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح اکسید شده‌ی آلیاژ Ti-48Al-5Mn، نشان‌دهنده‌ی دو نوع ذره به‌شکل‌های متفاوت می‌باشند. نتایج آزمون طیف‌سنجی توزیع انرژی بر روی این ذرات نشان دادند که پوسته‌ی اکسیدی تشکیل شده برای آلیاژ Ti-48Al-5Mn، شامل مخلوطی از آلومینا و روتیل می‌باشد، در حالی‌که پوسته‌ی اکسیدی مربوط به ترکیب Ti-48Al، عمدتاً از دانه‌های آلومینا تشکیل شده بود.

مراجع

1. Zhang, D.L, Yu, H.B. and Chen, Y.Y., "Mechanical properties and fracture behaviour of nanostructured and ultrafine structured TiAl alloys synthesised by mechanical milling of powders and hot isostatic pressing", *Materials Science Forum* ,Vol. 683 , pp. 149-1, (2011).
2. Yu, H.B., Zhang, D.L., Chena, Y.Y., Cao, P. and Gabbitas, B., "Synthesis of an ultrafine grained TiAl based alloy by subzero temperature milling and HIP, its microstructure and mechanical properties", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 474, pp. 105-112, (2009).
3. Wenbin, F., Lianxi, H., Wenxiong, H., Erde, W. and Xiaoqing, L., "Microstructure and properties of a TiAl alloy prepared by mechanical milling and subsequent reactive sintering", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 403, pp. 186–190, (2005).

4. Zhang, W.J., Chen, G.L., Appel, F., Nieh, T.G. and Deevi, S.C., "A preliminary study on the creep behavior ofTi–45Al–10Nb alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 315 (1-2), pp. 250-253, (2001).
5. Lu, X., He, X.B., Zhang, B., Qu, X.H., Zhanga, L., Guob, Z.X. and Tian, J.J., "High-temperature oxidation behavior of TiAl-based alloys fabricated by spark plasma sintering", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 478, pp. 220-225,(2009).
6. Zhao, L.L., Li, G.Y., Zhang, L.Q., Lin, J.P., Song, X.P., Ye, F. and Chen, G.L., "Influence of Y addition on the long time oxidation behaviors of high Nb containing TiAl alloys at 900 °C" , *Intermetallics*, Vol. 18, pp. 1586-1596, (2010).
7. Lee D., "Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on High Temperature Oxidation of TiAl Alloys", *Metals and Materials International*, Vol. 11, pp.141-147, (2005).
8. Vojtech, D., Popela, T., Kubásek, J., Maixner, J. and Novak, P., "Comparison of Nb- and Ta-effectiveness for improvement of the cyclic oxidation resistance of TiAl-based intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 19, pp. 493-501, (2011).
9. Shida, Y. and Anada, H., "The Influence of ternary element addition on the oxidation behaviour of TiAI intermetallics compound in high temperature air", *Corrosion Science*, Vol. 35, pp. 945-953, (1993).
10. Venketaraman, G., Jackson, A.G., Teal, K.R. and Froes F.H., "The influence of Nb addition on structure and properties of rapidly solidified intermetallics", *Materials Science and Engineering*, Vol. 98, pp. 257-263, (1988).
11. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, New York, pp. 1-184, (2001).
12. Jnuhong, Z., Baiyun, H. and Yuehui, H., "Synthesis of amorphous Ti-Al alloys by mechanical alloying of elemental powders", *Transactions of Nonferrous Metals society*, Vol.12, pp. 610-614, (2002).
13. Kumaran, S., Sasikumar, T., Arockiakumar, R. and Srinivasa Rao, T., "Nanostructured titanium aluminides prepared by mechanical alloying and subsequent thermal treatment", *Powder Technology*, Vol. 185, pp. 124-130, (2008).
14. Erschbaumer, H., Podloucky, R., Rogl, P. and Temnitschka, G., "Atomic modelling of Nb, V, Cr, and Mn substitutions in γ-TiAl. I: c/aratio and site preference", Intermetallics, Vol. 1, pp. 99-106, (1993).

۱۵. جرمن، ر.م، "متالورژی پودر"، ترجمه ناصریان ریابی، م. و حائریان اردکانی ع.، دانشگاه فردوسی مشهد، صفحات۲۵–۴۰۰، (۱۳۸۵).

16. Wang, Y.H., Lin, J.P., He, Y.H., Lu, X., Wang, Y.L. and Chen, G.L., "Microstructure and mechanical properties of high Nb containing TiAl alloys by reactive hot pressing", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 461, pp. 367-372, (2008).

17. Appel, F., Paul, J.D.H.and Oehring, M., "Gamma titanium aluminide alloys, science and technology", Wiley-VCH Verlag and Co. KGaA, Boschstr, Weinheim, *Germany*, Vol. 12, pp. 40-77, (2011).
18. Reddy, R.G., Wen, X., and Divakar, M., "Isothermal Oxidation of TiAl Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, pp. 2357-2362, (2000).
19. Locci, I.E., Brady, M.P., MacKay, R.A. and Smith, J.W., "Very long term oxidation of Ti-48Al-2Cr-2Nb at 704 °C in air", *Scripta Materialia*, Vol. 37, pp. 761-766, (1997).
20. Schutze, M. and Hald, M., "Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by using the chlorine effect", *Materials Science and Engineering* A, Vol. 239, pp. 847-858, (1997).